# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-240066

Sint. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

**49**公開 平成3年(1991)10月25日

G 03 G 5/14

101 C

6956-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

# ●発明の名称 電子写真感光体

②特 顧 平2-36270

**20出 頭 平2(1990)2月19日** 

@発 明 者 樫 村 原 四発 明 者 永 쨒 **70**発 明 者 中 Ш 勝 個発 明 者 久 村 正 文 **20**発 明 者 角野 文 男 勿出 顋 人 キャノン株式会社 個代 理 人 弁理士 山下 穣平

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

明 細 書

発明の名称

電子写真感光体

# 2. 特許請求の範囲

- (1) 導電性基体とその表面上に存在する少なく とも電荷発生材と電荷輸送材とを含有する感光 層とからなる有機電子写真感光体において、該 導電性基体と感光層との間に安定化層として含 窒素複素環化合物及び芳香族カルボン酸を含有 する層を介在させることを特徴とする電子写真 感光体。
- (2) 該安定化膳が含塑素複素現化合物からなる 層と芳餐族カルボン酸からなる層との少なくと も2 簡から構成されていることを特徴とする請 求項1に記載の電子写真態光体。

# 3. 発明の詳細な説明

## [廃業上の利用分野]

本発明は複写機又はプリンター等として用いられる電子写真装置において、静電潜像を形成する電子写真感光体に関し、特に耐久安定性に優れた電子写真感光体(以下、『感光体』と路称することがある)に関する。

# 【従来の技術】

従来から複写機又はプリンター等として用いられる電子写真装置に投載される電子写真感光体としては、無機系の CdS、ZnO、TiOz、Se、Se-Te及びαーSi等が知られている。近年、複写機又はプリンター市場の拡大に伴ない、安価で量産性に優れた有機系の感光体が注目され始めており、感度等の初期特性は無機系のものを上回るまでに進歩して来た

また、有機系の材料の特徴としては、種々の化学改質によって広い範囲の機能を付加できる点が挙げられる。

更に、有機系の材料には、その特性の向上や最

選化が容易に行なえる利点をも有する。

有機系感光体の一般的形態は導電性基体上に、 有機材料である電荷輸送材及び電荷発生材を成膜 性樹脂等により成膜したものである。その特性上 からは、電荷輸送層と電荷発生層とを分離積層と で機能分離型の感光層が特に優れており、その実 用例も多い。また、有機系感光体において、導電 性基板と感光層との密着性及び電荷の注入性制御 能力等の向上の為に、導電性基体と感光層との間 に各種の中間層を介在させる場合が多い。

以上の様な特色及び利点を有する有機系統体が無機系統体に比べて劣る点として、耐久性で比べて劣を点とし無機材料に比べて劣を抗料は無機材料には、有機系統物理的な摩託に比べまない。また、化学的安定性も無機が出ている。また、特に耐久使用時に帯電プロセは、は、特に耐久使用時に帯電プロセは、はよるでは、特に対して、有機光導電材料や樹脂は前記の活性なコロナ学的変化よる酸化、付加、分解又は劣化等の化学的変

このような化学的劣化を生じた有機感光体は交換を要することから、複写機又はブリンターのランニングコストの増加やサービス性又はメンテナンス性の低下に反映されてしまう。

この事実は有機感光体本来の利点である低コストや扱い易さといった点を帳消しにする問題であり、その解決の為に従来から数々の解決法が提案されている。

例えば、特開昭 67-122444号公報又は特開昭 58+120260 号公報に示された様に、劣化防止剤を感光層に添加する方法がある。しかし、完全な対策とはなっておらず、特に高画質を要求されるグラフィック画像や写真画像を複写又はブリントする装置においては、実用性の高い有機感光体は今以って得られていなかった。

#### [発明が解決しようとする課題]

本発明はコロナ生成物に起因する有機感光体の 劣化を防止することを目的とし、特にキャリアの 増加による帯電能低下や画像ムラを防止すること を目的とする。 化を受け易い。

このような化学変化を受けた有機感光体においては、感度の低下、残留電位の蓄積、キャリア移動度の低下又は帯電能の低下等が生ずる。また、コロナ生成物又は有機感光体とコロナ生成物との反応生成物もしくは複合体等が電荷受容体又は電荷供与体として作用する場合に、それらがキャリアの生成及び注入による感度増加、帯電能低下及び暗減衰の増加等を引き起こす。

以上述べたコロナ生成物による有機感光体の劣化は装置が作動している際には、コロナ生成物が現れているので、感光体全質への影響としている。また、装置停止時においても、かびまりには、NOx、HNO。等のコロナ生成物が部分には、BOx、帯電器には、NOx、HNO。等のコロナ生成物が部分の影には、NOx、HNO。等のの感光体のの影光体のの場合にはでいる。いきの場合には、関係を重の場合には、関係を重の場合には、関係が表生していまり。

# 【課題を解決するための手段】

本発明者等の研究から得られた知見によると、 以下の事実が判明した。

すなわち前記コロナ生成物による有機感光体の 劣化の中で、コロナ生成物自体、又は感光層を構 成する有機材料とコロナ生成物との間で生成した 反応物もしくは複合体が電子受容体又は電子供 与体として作用する場合があるという事実であ

有機感光体中に、前記電子受容体または電子供与体が生成して混入すると、それらがキャリアの発生能や注入作用を発揮することから感光体の感度変化や暗波衰の増加、帯電能の低下等を引起こす。

また、以上述べたキャリアの発生及び注入による弊害は特に感光層と導電性基体の界面にまでコロナ生成物が浸透した場合において著しいことが示唆された。

そこで本発明者等は本発明の目的を効果的に選 成する為に感光層と導電性基体との界面におい て、侵入して来たコロナ生成物を不活性化する方法を選択した。具体的には、感光層と導電性基体との界面に、窒素を共役した複素環構造中に含有する、含窒素複業環化合物及び芳香族カルボン酸を導入した。

好ましくは20/1~1/20の比率で混合する。

結着樹脂と共に安定化層を成膜する際には、以下の様な結着樹脂が好選に用いられる:ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、フルキッド樹脂、オリアン・樹脂、ポリアミド樹脂、オリピニル樹脂、オリアミド樹脂、アクリル樹脂、オリアミド樹脂、アクリル樹脂、オリアミド樹脂、アクリルカーブタジエン共重合体、スチレンーアをリルサース、変性セルロース、変化でデースのでである。ポリアミノ酸、カゼイン及びゼラチン等が挙げられる。

これら安定化層の厚さは、通常  $0.01\sim10$   $\mu$  m、好ましくは  $0.1\sim3$   $\mu$  m である。また、安定化層は導電性顔料、酸化防止剤又は界面活性剤等を含有しても良い。

本発明の感光体における安定化層はその改良の中心であって、その一方を担うものが次記の含窒素複素環化合物A又はAAである。

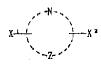
又はアクセプター等とコンプレックスを形成して これらを不活性化することができる。

本発明において、含定素複素環化合物及び芳香族カルボン酸を導電性基板と感光層との間に介在させるには、前記含窒素複素環化合物及び芳香族カルボン酸を例えば適当な有機溶剤に溶かしたものを塗布法によって成膜することができる。単独では成膜しにくい化合物であっても、適当な樹脂を結着剤(バインダー)とした安定化層の形では途布又は成膜することができる。

含窒素複素環化合物及び芳香族カルボン酸の導入量は感光体単位面積当りで通常、0.1~500 mg/m²である。この数値は化合物の窒素原子上の電子密度及び芳香族カルボン酸の解離定数にもよるが好ましくは、1~200 mg/m²である。これよりも少ない場合には、コロナ生成物等の不活性化能が不足する。これよりも多い場合には、基板と感光層の密着性低下等の弊害を生ずる。

また含窒素複素環化合物と芳香族カルボン酸との比率は通常50/1~1/50の間であるが、

#### A群



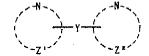
ここで、 X <sup>1</sup> 及び X <sup>8</sup> はアルキ
-X<sup>2</sup> ル基、アラルキル基、置換基を 右し得るアリール基及び置換基

を有し得る複素環、-OH、-NO<sub>3</sub>、-COOR (ここで R は H 、 アルキル基、 アラルキル基及びアリール基を表わす)、

 $-N < \frac{R^3}{28}$ (ここで R  $^1$  及び R  $^3$  は H 、 アルキル 基 、

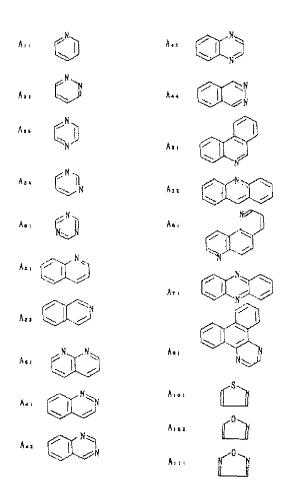
アラルキル基及びアリール基を表わす)、C1、Br、F、CN: Z はアルキレン基、アルケニレン基、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子を表わし、 2 個以上共存する場合には互に同一でも別異でもよい。

AAĦ



ここで、Y はアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、酸業原子及び硫黄原子; 2°及び 2°は A 群で定義された I 以上で互に別異でもよい。

A群に属する化合物の基本骨格は次の通り。



AA群に属する化合物の基本骨格はA群に属する合識素複素環化合物 2 値以上を中間基一 Y ーによって結合したものである。その例を以下に示す。(ここで、n は通常 1 ~ 1 0 、好ましくは 1 ~ 6 、更に好ましくは 1 ~ 4 の数である。)

AA.in (CHz) AA.i AA.i S. A. S.

これらの中でも好ましい化合物は次のものである:

Asi, AA; . AA; . AA; . AA;

本発明の感光体における安定化層の他方を担う ものが次記のB群に属する芳香族カルボン酸である。 その基本骨格は次記の例の様に、ペンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環もしくはピレン環等の縮合環又はこれら環の2以上が直接に結合したジフェニル環又は大火水素等を介して結合して形成されるジフェニルアルカン等の芳香族核に1個以上のカルボキシル基が結合した構造のものである。

Bam (COOH) m

Bam (COOH) m

Bam (COOH) m

Bam (COOH) m

(ここでmは  $1 \sim 1$  O であり、好ましくは  $1 \sim 4$  の数である。)

この基本骨格に置換器が結合してもよい。置換基としては次の様なものを例示できる。これらは 2種以上併存してもよい:

アルキル基、アラルキル基、アミノ基、置換アミ ノ基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基、アル コキシ基、ニトロ基、シアノ基。

B群に属する芳香族カルボン酸として好ましい ものの例は次の通りである:

モノニトロ安息番酸、モノクロル安息香酸、ジ クロル安息香酸、クロルニトロ安息香酸、モノニ トロナフトエ酸、ジニトロナフトエ酸、メチルナ フタレンジカルボン酸、ニトロナフタレンジカル ポン酸。

本発明に用いられる電荷輸送材は有機感光体に一般に用いられている多環芳香族化合物や含窒素化合物で十分であり、具体的には、第1 図に示すようなフェナントレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、トリフェニル

アミン誘導体、カルバゾール誘導体、フルオレ ノン誘導体、ピラゾリン誘導体、ヒドラゾン誘導 体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、 イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体又 はスチルベン誘導体等が挙げられる。

本発明に用いられる電荷発生材は例えば以下の ようなものである:

フタロシアニン顔料、多環キノン顔料、ビスアゾ 顔料、ジスアゾ顔料、アゾの面料、インジゴ顔料、 キナクリドン顔料、アスレニウム塩染料、スクワ リリウム染料、シアニン染料、ビリリウム染料、 チオピリリウム染料、キサンテン色素、キノンア ミン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色 素、セレン、セレンーテルル、アモルファスシリ コン(非晶質シリコン又はαーSi)、硫化カドミ ウム等が挙げられる。

本発明における感光体は導電性基体と感光層とからなる。感光層は前記電荷輸送材及び電荷発生材とそれらを或膜するための結着樹脂とが基本的構成要素である。その層構成としては、単層型と

積着型における電荷発生材の結着樹脂に対する 比率は通常  $0.5/1\sim1~0/~1$  であり、好ましくは  $1/1\sim5/1$  である。また電荷発生層の膜厚は 通常  $0.61\sim5~\mu$  m であり、好ましくは  $0.05\sim3$  $\mu$  m である。

同様に電荷輸送層の電荷輸送材と結着樹脂との 比率は通常 5 / 1 0 ~ 5 0 / 1 0 であるが、好ま しくは通常 7 / 1 0 ~ 3 0 / 1 0 である。また、 電荷輸送層の厚さは通常 5 ~ 5 0 д m 、好ましく は 1 0 ~ 3 0 д m である。

本発明に用いられる窓光体の、導電性基体とし しては、例えばアルミニウム、鉄、鋼、亜鉛、 ニッケル、クロム、チタン、インジウム等の金属 及びそれらの合金又はプラスチック、紙もしくは ガラス等に導電処理したものを用いることができ る。

導電処理には、層状の導電材料を蒸篭する方法、結看樹脂に含有または分散させて成膜する方法等が一般的である。

結體樹脂に含荷及び分散させる導電材料として

積層型とがあるが、後者の方が一般的である。 単層型の場合には、前記電荷輸送材、電荷発生材 及び結着樹脂を適切な割合で混合する。

他方種層型の場合には、電荷輸送材と電荷発生材とをそれぞれ別個に結套樹脂で成膜し、次にそれらを積層して電荷輸送層と電荷発生層との積層を を形成する。この際に、電荷発生層を先に形成するのが一般的である。さらに電荷輸送層に電荷発生層を が形成されても良いが、電荷発生層を先に形成するのが一般的である。さらに電荷輸送層に電荷発生材が含有されても良い。成膜のための結響樹脂として用いられるものは例えば、次の通りである:

ボリエステル樹脂、ボリアリレート樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、ボリカーボネート樹脂、ボリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレンープタジエン共重合体、スチレンーアクリルニトリル共
重合体等。

は、例えば上記金属または合金の粉末、カーボン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アンチモン又は酸化ケイ素等の粉末又は導電性プラスチック等が用いられる。

導電性基体の形状としては、フィルム、シート、ベルト状のもの又は円筒状、円柱状のもの等を例示できる。

本発明における感光体を作成するに用いる成膜 法としては、一般の塗布(塗工)方法が用いられ 得る。即ち、前記感光体材料は結署樹脂等と共に 適当な溶剤に分散もしくは溶解させて液状にした 形で用いることができる。これらの液は、スプ レー塗布、浸漬塗布、プレード塗布、マイヤー パー塗布、ローラー塗布、スピンナー塗布、カー テン塗布などの塗布方法により成膜され得る。

#### 実施例1

下記構造A、の含窒素模素類化合物の重量部、構造B、の芳香族カルボン酸の重量部及び

直径80mα×長さ375mm及び厚さ1.0mm の鏡面仕上げアルミニウムシリンダー上に、前記溶液を浸漬塗布し、90℃で10分間乾燥後に、厚さ1.0 μm の安定化層とした。

次に、下記アゾ顔料10重量部、

(Et:エチル基)

ポリカーボネート樹脂(ピスフェノールA型: 分子豊M x = 13,000) 2 0 重量部及びシクロヘキサノン 1 0 0 0 重量部を直径 1 mm径のガラスピーズを用いたサンドミルにて、 2 5 ℃で 2 0 0 0

燥により、膜厚25μοの電荷輸送層を作成して 感光体ドラムを得た。耐久テスト結果を第1表に 示す。

# 比較例1

実施例1において、安定化層に前記含鹽素複素 環化合物及び芳香族カルポン酸の何れをも含まな い点以外は同様にして感光体ドラムを得た。

#### 耐久テストによる特性変動評価

耐久テストには、複写機 [商品名: NP-3525 (キャノン製)]を用いた。

前記複写機に前記感光体ドラムを装着した後に駆動させ、現像位置に配置した電位測定センサーによって、感光体の暗電位(Vd)が一800Vとなる様に一次帯電グリッドバイアスを調整した。さらに、ベタ白原稿を用いた際の感光体の明電位(V1)が、一100Vになる様に原稿読み取り用ハロゲンランプの電圧を調整した。

以上の初期設定後にベタ白原稿にてA4版サイズ構流しの連続耐久テストを通紙1万枚まで行なった。耐久テスト後に、Vd及びV&を再測定

回転/分の混合及び分散を50時間行なった。

シクロヘキサノン500重量部により内容物を 洗い出してガラスピーズを除去し、10000回 転/分の遠心沈降処理後にテトラヒドロフラン 500重量部及びシクロヘキサノン200重量部 を用いて希釈した。

この分散液を前記安定化圏上にスプレー塗布後に、70℃で10分間の乾燥によって厚さ0.15 μαの製荷発生層を作成した。

さらに、下記スチルベン化合物20重量部、

(Me:メチル基)

ポリカーボネート樹脂(ピスフェノール Z型: M×=14,000)25重量部及びベンゼン200重量部を混合、溶解した。この溶液を前記電荷発生 層上に浸漬塗布した後に110℃で80分間の乾

し、さらにVdェー800Vにグリッドパイアスを再調整した際のVIを測定した。耐久テストの結果を第1表に示す。

その結果、比較例1の感光体ではVdの低下中が50V、Veの低下中が50Vに選したが、実施例1の感光体では、Vdの低下中が10V、Veの低下中が5Vという結果で、電位の変動が少ないことが判った。また、初期のVe設定に必要な光量も比較例1におけるよりも小中にしか変化せず、感度低下中も少ないことが判明した。すなわち、良好な感光体が得られたと言える。

また、上記耐久試験の前後において、ハーフトーン画像の濃度変化及び画像ムラの発生を評価した。比較例1においては、耐久使用後の画像濃度の低下及び濃度ムラが生じたが、実施例1においては、耐久使用後でも安定したハーフトーン画像が得られた。

#### 実施例2

実施例1において、安定化層に下記構造 a z の 含 窒素 複素 環 化合物 及び 構造 b 。の 芳香 族 カル ボン酸を 用いた以外には 同様に操作して感光体ド ラムを作成し、 耐久試験を行なった。 電位及び 園 像共に良好な結果であり、これを第1 表に示す。

b = B . . - 2C1

Et:エチル基

# 実施例3

## 実施例 6

実施例1において、安定化層に下記構造 a。の含 案 素複 案 環化合物及び構造 b。の芳香族カルボン酸 4 重量部を用いた以外には同様の操作により 感光体ドラムを作成して耐久 試験を行なった。電位及び節像共に良好な結果であり、これを第 1 表に示す。

# 爽施例 7

$$\alpha_T = AA_{AA}$$

#### 実施例 4

実施例1において、安定化層に下記構造 a . の合窒素複素環化合物及び構造 b . の芳香腺カルボン酸を用いた以外には同様の操作により、感光体ドラムを作成して耐久試験を行なった。電位及び画像共に良好な結果であり、これを第1表に示す。 a 4 = å Å 4

Me:メチル基

#### 実施例 5

実施例1において、安定化層に下記構造 a 。の含窒素複素環化合物及び構造 b 。の芳香族カルボン酸を用いた以外には伺様の操作により、感光体ドラムを作成して耐久試験を行なった。電位及び画像共に良好な結果であり、これを第1表に示す。

## Lan:ラウリル基

# 実施例8

恩光体の作成及び耐久評価は実施例1と同様であり、結果も良好であった。結果を第1表に示す。

## 比較例 2

実施例 8 において、含窒素複素環化合物及び芳香族カルボン酸を含有しないボリウレタン製中間 層を用いた以外には洞様の感光体ドラム作成及び耐久試験を行なった。結果は第1表に示すが、電位低下や画像ムラ等の弊害を生じた。

#### 実施例 9

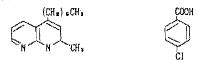
実施例 8 において、安定化層に下記構造 a。の 含窒素複素環化合物 6 重量部及び構造 b。の芳香 族カルボン酸 6 重量部を用いた以外には同様の操 作により、感光体ドラムを作成して耐久試験を行 なった。 電位及 び 画像 共に良好 な 結果 で あ り、これを第 1 表に示す。



# 実施例10

下記構造 & 1.0の含窒素複素環化合物 8 重量部構造 b,0の芳香族カルボン酸 6 重量部、メタノール

50重量部及びn・ブタノール50重量部の溶液を用いてアルミニウムシリンダーを浸漬塗布し、80℃で20分間の乾燥を行なった。アルミニウムシリンダーへの付着固型分は40mg/m²であった。以後は他の実施例と同様に、感光体ドラム作成及び耐久試験を行なった。結果を第1表に示す。a1.0=A6-Me-Hex(ヘキシル) b1.0\*B1.-C1

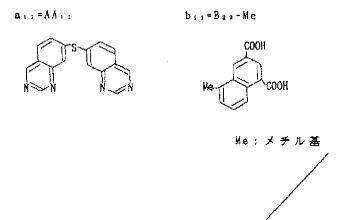


#### 比較例3

実施例1において、中間層が含窒素複素頭化合物を含まない以外には、同様の感光体作成及び耐 久試験を行なった。結果を第1表に示す。

#### 実施例11

実施例10において、安定化層に下記構造 a in の含窒素複素環化合物及び構造 b in の芳香族カルボン酸を用いた以外には同様の操作により、感光体ドラムを作成して耐久試験を行なった。 結果は電位及び画像共に良好で、これを第1表に示す。



第 1 表

[		ř	· 久 [	式 験 結	
実	験	電位	変 動	画像	評 価
番	尋	Δ V d (V)	Δ V & (V)	濃度 低下	濃度ムラ
	1	-10	- 5	なし	なし
	2	- 1 0	- 10	なし	なし
奥	3	- 1 0	- 10	なし	なし
	4	- 1 5	- 1 0	なし	なし
	5	- 1 O	- 1 0	なし	なし
施	6	- 15	- 1 0	なし	なし
	7	- 1 O	- 5	なし	なし
	8	- 1 0	- 5	なし	なし
例	9	1 0	- 1 0	なし	なし
	10	- 15	<b>-</b> 5	なし	なし
	11	- 15	<b>-</b> 5	なし	なし
比	1	· <b>-</b> 5 0	-50	あり	あり
較	2	-40	- 5	<b>వ</b> ర్ 9	あり
例	3	-60	-65	あり	あり

# [発明の効果]

本発明の感光体ドラムは含窒素複素類化合物を 感光層と導電性基体との界面又は中間の安定化層 として存在させることにより、耐久試験時に感光 層の電位の低下等を生じ難い感光体ドラムであ る。

代理人 弁理士 山 下 镶 平